

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089892 (13-089892)
 (43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.CI. C25D 1/22
 B32B 15/08
 C25D 1/04
 H05K 3/00

(21)Application number : 11-267652 (71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1999 (72)Inventor : OBATA SHINICHI
 DOBASHI MAKOTO

(54) ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH CARRIER FOIL, ITS PRODUCING METHOD AND COPPER-COVERED LAMINATED SHEET USING THE ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH CARRIER FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize the peeling between carrier foil and a copper foil layer composed only of fine copper grains on the joined boundary as to electrolytic copper foil with carrier foil using an organic series material on the joined boundary between the carrier foil and the copper foil.

SOLUTION: (1) a barrier copper layer is formed on a joined boundary layer, and a fine copper grain layer is formed on the barrier copper layer. (2) Rust preventing treatment to the surface of the fine copper grain layer is executed by using a plating bath having a composition of a single metal or an alloy whose deposition potential is nobler than -900 mV (the value in the case of using an AgCl₂/Ag reference electrode). (3) Electrolytic copper foil with carrier foil obtained by combining the means (1) and (2) is made. By adopting any means thereamong, problem is solved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-89892

(P 2001-89892 A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int. C.I.⁷
C 25 D 1/22
B 32 B 15/08
C 25 D 1/04
H 05 K 3/00

識別記号

F I
C 25 D 1/22
B 32 B 15/08
C 25 D 1/04
H 05 K 3/00

テーマコード (参考)
4F100
J
311
R

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L

(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-267652

(22) 出願日 平成11年9月21日 (1999. 9. 21)

(71) 出願人 000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都品川区大崎1丁目11番1号
(72) 発明者 小畠 真一
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内
(72) 発明者 土橋 誠
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内
(74) 代理人 100111774
弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア箔付電解銅箔及びその製造方法並びにそのキャリア箔付電解銅箔を用いた銅張積層板

(57) 【要約】

【課題】 キャリア箔と銅箔との接合界面に有機系材を用いたキャリア箔付電解銅箔であって、電解銅箔層を微細銅粒のみで形成した場合の、接合界面でのキャリア箔と微細銅粒のみで構成された銅箔層との引き剥がしを安定化させる。

【解決手段】 ①接合界面層の上にバリア銅層を形成し、そのバリア銅層の上に微細銅粒層を形成する。②微細銅粒層上に行う防錆処理を析出電位が-900 mV (AgCl / Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて行う。③ ①及び②の手法を組み合わせたキャリア箔付電解銅箔とする。これらのいずれかの手法を採用し課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア箔層と電解銅箔層とが接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時に容易にキャリア箔層を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔の内、微細銅粒により形成された電解銅箔層を備えたキャリア箔付電解銅箔であって、キャリア箔と、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層と、その有機接合界面層の上に形成した薄膜銅層と、その薄膜銅層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に形成した防錆層とからなるキャリア箔付電解銅箔。

【請求項2】 キャリア箔と電解銅箔とが接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時には容易にキャリア箔を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔であって、

キャリア箔と、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層と、その有機接合界面層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に析出電位が -900 mV (AgCl_2/Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層とからなるキャリア箔付電解銅箔。

【請求項3】 キャリア箔と電解銅箔とが接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時には容易にキャリア箔を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔であって、

キャリア箔と、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層と、その有機接合界面層の上に形成した薄膜銅層と、その薄膜銅層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に析出電位が -900 mV (AgCl_2/Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層とからなるキャリア箔付電解銅箔。

【請求項4】 薄膜銅層の厚さは、 $0.5\sim1.0\mu\text{m}$ である請求項1～請求項3のいずれかに記載のキャリア箔付電解銅箔。

【請求項5】 析出電位が -900 mV (AgCl_2/Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴は、酸性コバルトメッキ浴、アルカリ性コバルトメッキ浴、酸性スズメッキ浴、酸性ニッケルメッキ浴、アルカリ性ニッケルメッキ浴、合金組成として 40 wt\% 以上のニッケルを含んだ亜鉛ニッケル合金メッキ浴のいずれかである請求項1～請求項4のいずれかに記載のキャリア箔付電解銅箔。

【請求項6】 キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて有機接合界面層を形成し、その有機接合界面層の上に電解法で薄膜銅層を形成し、その薄膜銅層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に防錆層を形成する

ものである請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法。

【請求項7】 キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて有機接合界面層を形成し、その有機接合界面層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に析出電位が -900 mV (AgCl_2/Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて防錆層を形成するものである請求項2に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法。

【請求項8】 キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて有機接合界面層を形成し、その有機接合界面層の上に電解法で薄膜銅層を形成し、その薄膜銅層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に析出電位が -900 mV (AgCl_2/Ag 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて防錆層を形成するものである請求項3に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法。

【請求項9】 請求項1～請求項5に記載のキャリア箔付電解銅箔を用いた銅張積層板の製造方法であって、1枚又は複数枚を重ねた状態のプリプレグの最外層の片面若しくは両面と、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面とが接触するように積層し、熱間プレス成形し板状とし、最外層に位置するキャリア箔を引き剥がした後、最外層に位置することとなる微細銅粒層の上に、回路形成をした際に導体となるバルク銅層を電解法若しくは無電解法にて形成する事で得られる片面若しくは両面銅張積層板。

【請求項10】 請求項1～請求項5に記載のキャリア箔付電解銅箔を用いた多層銅張積層板の製造方法であって、内層回路を形成したコア材の最外層の片面若しくは両面と、プリプレグを介し、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面とが相対向するように積層し、熱間プレス成形し板状とし、最外層に位置するキャリア箔を引き剥がした後、最外層に位置することとなる微細銅粒層の上に、外層回路の形成をした際に導体となるバルク銅層を電解法若しくは無電解法にて形成する事で得られる多層銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、キャリア箔付電解銅箔及びその製造方法並びにそのキャリア箔付電解銅箔を用いた銅張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔は、基材と熱間プレス加工により積層した後に、キャリア箔付電解銅箔のキャリア箔を引き剥がして銅張積層板として用いる用途に広く用いられてきた。

このときキャリア箔と銅箔との接合界面での引き剥がしが不安定で、キャリア箔付電解銅箔のハンドリング時に剥離するものから、熱間プレス加工後に、全く引き剥がせないものまで存在した。

【0003】これらの問題を解決するために、本件発明者等は、キャリア箔と銅箔との接合界面を有機系剤を用いて形成したキャリア箔付電解銅箔の使用を提唱してきた。このキャリア箔付電解銅箔の大きな特色は、接合界面の剥離強度が低位で安定する点にある。このようなキャリア箔付電解銅箔に関する技術的思想が具現化できるようになって、今までにない種類のキャリア箔付電解銅箔の製造が可能となってきた。

【0004】その一種が、キャリア箔上に有機系接合界面を形成し、その有機系接合界面上に微細銅粒のみを電着で形成し、防錆処理を施したキャリア箔付電解銅箔である。このキャリア箔付電解銅箔は、次のようにしてプリント配線板製造に用いられる。まず、微細銅粒で構成した電解銅箔層を基材（プリプレグ）と積層し、熱間プレス成形する事で銅張積層板を得て、ここでキャリア箔を引き剥がす。

【0005】そして、例えば、エッチング工程のいずれかの段階で、微細銅粒の上に、プリント配線板とした際の導電体となるバルク銅層を銅メッキ手段を用いて、任意の厚みで形成し、最終的に通常のプリント配線板をするのである。これは、より微細な回路の形成が要求される現在においては、より微細な回路の形成を行うことについて極めて有効な手法を提供することになる。

【0006】

【発明が解決すべき課題】しかしながら、この電解銅箔層を微細銅粒のみで構成したキャリア箔付電解銅箔に関しては、その接合界面に有機剤を用いた場合、細心の注意を払って製造条件をコントロールしなければ、接合界面で安定した引き剥がし強度が得られないという状況にあった。

【0007】即ち、有機系接合界面を形成し、微細銅粒の形成及び防錆を目的とした表面処理工程を経る内に、有機系接合界面層が損傷を受け、界面での引き剥がし強度に影響を与えるのである。この現象を詳細に調査した結果、接合界面層の有機系材が減少すると、接合界面でのキャリア箔層と微細銅粒で構成された銅箔層との接着強度が増し、引き剥がしが困難に成ることが分かってきた。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、上述した製造段階での接合界面層の有機系材が減少するという現象が、防錆元素をメッキ処理する表面処理工程で生じていると言うことが判明した。

【0009】従って、本件発明者等は、①有機系接合界面層の表面に、表面処理液のバリアとなる薄膜銅層を設

ける。②有機系接合界面層の損傷を引き起こさない表面処理液を使用する。この2点を目的として開発を行い、以下の発明に想到するに至ったのである。

【0010】請求項1には、キャリア箔層と電解銅箔層とが有機系接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時に容易にキャリア箔層を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔の内、微細銅粒のみで形成された電解銅箔層を備えたキャリア箔付電解銅箔であって、キャリア箔と、その表面に形成した有機系接合界面層と、その有機系接合界面層の上に形成した薄膜銅層と、その薄膜銅層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に形成した防錆層とからなるキャリア箔付電解銅箔としている。

【0011】この銅箔の特色は、有機系接合界面の上に形成した薄膜銅層を備え、この薄膜銅層を、後の表面処理工程で用いる溶液に対するバリアとしている点に特徴を有するものである。図1に請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の断面模式図を示している。このような構成のキャリア箔付電解銅箔とすれば、バリア層が表面処理工程で用いる溶液のバリアとして機能し、当該溶液と有機系接合界面との直接接触を防止し、有機系接合界面の損傷を無くすのである。

【0012】バリア層としての薄膜銅層は、表面処理工程において用いる溶液との接触を回避することの出来る厚さであれば十分であり、不必要に厚いものとする必要はない。例えば、この薄膜銅層が3μm以上の厚さを持っては、一般に言う極薄銅箔のバルク銅厚と何ら変わらないことになり、特段にバリア層と称する必要性もなくなる。また、バリア層は、後にバリア層の表面に電着形成される微細銅粒に対しては、析出サイトを提供し、直接、有機系接合界面層に微細銅粒を電着形成する場合に比べ、微細で緻密な銅粒の形成を可能とする役割をも果たす。

【0013】従って、ここで言うバリア層としての薄膜銅層の厚みは、請求項4に記載したように、0.5～1.0μmの範囲であればよい。ここでの下限値を0.5μmとしたのは、層厚の分析限界により定まったものである。よって、均一に薄膜銅層を形成できれば、これ以下の厚さであっても、問題なく使用出来ることは考えられる。これに対し、上限値は、特に限定すべきものではないが、これ以上の厚みとなると、積層板にしてキャリア箔を引き剥がした後に観察される微細銅粒層の表面形状が、微細銅粒単独の場合と比較して異なった形状となり、本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔の使用上の長所を生かせきれなくなるためである。しかも、バリア層が3μm以上にもなれば、一般的の極薄銅箔と何ら変わらないものとなるためである。

【0014】この請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造は、請求項6に記載したように、キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面に有機系剤を用いて接

合界面層を形成し、その接合界面層の上に電解法で薄膜銅層を形成し、その薄膜銅層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に防錆層を形成するものである請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法とすることができる。

【0015】ここで用いるキャリア箔には、特段の限はない、一般に使用できるアルミニウム箔、銅箔その他の金属箔、若しくは導電性有機膜等目的に応じて使い分けることが可能である。有機接合界面層の形成には、以下の有機系材を用いることが有用である。ただし、キャリア箔はそれ自体を、後に溶液中でカソード分極して、電解法で微細銅粒を形成するので、導電性を有する状態のものでなければならない。

【0016】キャリア箔の酸洗処理とは、希硫酸、希塩酸等を用いて処理することで、脱脂し、不必要な酸化皮膜の除去を行い、後の有機系接合界面層、薄膜銅層等の形成が支障なく行えるようにするための前処理工程である。

【0017】ここで有機接合界面を形成する有機系剤は、カルボキシベンゾトリアゾール（以上及び以下において「C B T A」と称する場合がある。）を用いるものである。数ある有機系剤の中でも、カルボキシベンゾトリアゾールを用いることで、本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔の有機接合界面での引き剥がしを安定化させることができるのである。

【0018】以上に述べたカルボキシベンゾトリアゾールを用いて、キャリア箔上へ接合界面層を形成する方法について述べつつ、説明することとする。キャリア箔上への接合界面層の形成は、上述したカルボキシベンゾトリアゾールを溶媒に溶解させ、その溶媒中にキャリア箔を浸漬させるか、接合界面層を形成しようとする面に対するシャワーリング、噴霧法、滴下法及び電着法等を用いて行うことができ、特に限定した手法を採用する必要性はない。このときの溶媒中のカルボキシベンゾトリアゾールの濃度は、濃度 $0.01\text{ g}/\text{l}$ ～ $10\text{ g}/\text{l}$ 、液温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。カルボキシベンゾトリアゾールの濃度は、特に限定されるものではなく、本来濃度が高くとも低くとも問題のないものである。またカルボキシベンゾトリアゾールの塗布は、上記した形成方法を繰り返し行うことで複数回塗布することも可能である。これにより、より精度の高い接合界面層の厚さ制御が可能となる。

【0019】一般に、カルボキシベンゾトリアゾールの濃度が高いほど、カルボキシベンゾトリアゾールがキャリア箔表面に吸着する速度が速くなると言え、基本的にカルボキシベンゾトリアゾールの濃度は製造ラインの速度に応じて定められるものである。キャリア箔と溶媒に溶解させたカルボキシベンゾトリアゾールとを接触させる時間も製造ラインの速度から決まり、実用的には $5\text{ }~\text{60秒}$ の接触時間となる。

【0020】これらのこと考慮した結果、下限値であるカルボキシベンゾトリアゾールの濃度 $0.01\text{ g}/\text{l}$ よりも低い濃度となると、短時間でのキャリア箔表面への吸着は困難であり、しかも形成される有機接合界面層の厚さにバラツキが生じ、製品品質の安定化が不可能となるのである。一方、上限値である $10\text{ g}/\text{l}$ を越える濃度としても、特にカルボキシベンゾトリアゾールのキャリア箔表面への吸着速度が添加量に応じて増加するものではなく、生産コスト面から見て好ましいものとは言えないものである。

【0021】上述したカルボキシベンゾトリアゾールを使用することにより、有機接合界面層を形成する際の量的制御を容易にし、キャリア箔と電解銅箔との接合強度を一定の範囲に納めることが容易となる。しかも、熱的安定性にすぐれ、プレス後の引き剥がし強度の安定性を確保することが可能となる。

【0022】キャリア箔と電解銅箔とを引き剥がした後に、カルボキシベンゾトリアゾールは、電解銅箔の表層にも有機被膜として転写しているため、電解銅箔の防錆層としての役割をも果たすものとなる。そして、この有機被膜は、希硫酸、希塩酸等の溶液で酸洗する事で容易に除去することが可能なものであり、プリント配線板の製造工程に悪影響を与えることはない。

【0023】更に重要なこととして、ここで述べたカルボキシベンゾトリアゾールが銅箔層の表面に残留しているとしても、現段階において、銅張積層板に加工して以降の、プリント配線板の製造工程に存在する種々のレジスト塗布、エッチング工程、種々のメッキ処理、表面実装等の工程において悪影響のないことが確認できている。

【0024】カルボキシベンゾトリアゾールは有機剤であり、本来、導電性材料ではなく、絶縁性を有する材料である。従って、請求項1に係るキャリア箔付電解銅箔は、前述したようにキャリア箔自身を陰極として分極し、キャリア箔上に形成したカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面上に直接的に銅を電解析出させるものであり、接合界面層を通しての通電可能な状態とする必要がある。即ち、カルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層の厚さには自ずと限界が生じ、適正な引き剥がし強度の確保を可能とし、しかも銅の安定した電解析出が可能な厚さとする必要がある。

【0025】従って、カルボキシベンゾトリアゾールをどのような濃度の溶液として用いて、いかなる処理時間で接合界面層を形成するかが重要なではなく、結果として形成された接合界面層の厚さ、言い換えると、接合界面に存在するカルボキシベンゾトリアゾールの量が重要で、カルボキシベンゾトリアゾールを用いた有機接合界面層の厚さが、好ましくは 1 nm ～ $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあればよい。

【0026】ここに示した有機接合界面の厚さの範囲で、適正な剥離強度の確保が可能で、しかも銅の安定した電解析出が可能となるのである。即ち、有機接合界面層に用いるカルボキシベンゾトリアゾールの量（厚さ）が、下限値である1nmを下回る厚さでは、有機接合界面層の厚みにバラツキが生じ、均一な有機接合界面層の形成が困難となる。その結果として、プレス成形後の安定した適正な引き剥がし強度が得られず、場合によってはキャリア箔を引き剥がせないことになる。

【0027】上限値である1μmを越えると、キャリア箔を陰極として有機接合界面上に微細銅粒を形成しようとした際の通電状態が不安定になり、微細銅粒の析出状況が不安定で、均一な厚さの電解銅箔層の形成が困難となるのである。

【0028】ここでいう「適正な引き剥がし強度」とは、JIS-C-6481に準拠して測定した場合の値が、1~100gf/cmの範囲のものと考えている。これは、従来のピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔の使用実績を考慮し、経験上得られた適正と考えられるキャリア箔と電解銅箔との界面における引き剥がし強度（剥離強度）に、当該キャリア箔付電解銅箔の使用者の理想的な要求値を加味したものとしての範囲である。キャリア箔と電解銅箔との界面における引き剥がし強度が、低いほど剥離作業は容易になる。

【0029】しかしながら、引き剥がし強度が、1gf/cm未満であると、キャリア箔付電解銅箔の製造時の巻き取り、銅張積層板の製造時等に自然にキャリア箔と電解銅箔とが部分的に剥離してふくれ、ズレ等の不良が発生する原因となる。一方、引き剥がし強度が、100gf/cmを越えた場合は、本件特許発明の特徴である容易にキャリア箔が引き剥がせるというイメージのものではなく、引き剥がしに際し、特殊な引き剥がし装置を用いる等の手法が必要となるのである。

【0030】以上のようにして、有機接合界面を形成した後、薄膜銅層の形成が行われることになる。有機接合界面の上に電解法により薄膜銅層の形成が行われる。薄膜銅層形成槽では、硫酸銅系溶液、ピロ磷酸銅系溶液等の銅イオン供給源として使用可能な溶液を用い、特に限定されるものではない。例えば、硫酸銅系溶液であれば、濃度が銅30~100g/l、硫酸50~200g/l、液温30~80℃、電流密度1~100A/dm²の条件、ピロ磷酸銅系溶液であれば、濃度が銅10~50g/l、ピロ磷酸カリウム100~700g/l、液温30~60℃、pH8~12、電流密度1~5A/dm²の条件とする等である。

【0031】ここでは、当該溶液中に、有機接合界面を形成したキャリア箔を浸漬し、有機接合界面を形成したキャリア箔の面に対しアノード電極を平行配置し、キャリア箔自身をカソード分極することで、薄膜銅層を形成する銅成分を有機系接合界面上に均一且つ平滑に電析さ

せるのである。

【0032】そして、薄膜銅層の形成が終了すると、次には薄膜銅層の表面に微細銅粒を形成する工程として、微細銅粒形成槽にキャリア箔は入ることになる。微細銅粒形成槽で行う処理は、更に細分化すると、薄膜銅層の上に微細銅粒を析出付着させる工程と、この微細銅粒の脱落を防止するための被せメッキ工程とで構成される。

【0033】薄膜銅層の上に微細銅粒を析出付着させる工程では、前述の薄膜銅層形成槽で用いたと同様の溶液

10 を銅イオンの供給源として用いる。但し、薄膜銅層形成槽内で用いられる電解条件は平滑メッキ条件が採用されるのに対し、ここでの電解条件はヤケメッキの条件が採用される。従って、通常は薄膜銅層の上に微細銅粒を析出付着させる工程で用いる溶液濃度は、薄膜銅層形成槽内で用いる溶液濃度に比べ、ヤケメッキ条件を作り出しやすいよう、低い濃度に調整する。このヤケメッキ条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いるのであれば、濃度が銅5~20g/l、硫酸5~200g/l、その他必要に応じた添加剤（α-ナフチノリン、デキストリン、ニカワ、チオ尿素等）、液温15~40℃、電流密度10~50A/dm²の条件とする等である。

【0034】微細銅粒の脱落を防止するための被せメッキ工程では、析出付着させた微細銅粒の脱落を防止するために、平滑メッキ条件で微細銅粒を被覆するように銅を均一析出させるための工程である。従って、ここでは前述の薄膜銅層形成槽で用いたと同様の溶液を銅イオンの供給源として用いることができる。この平滑メッキ条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いるのであれば、濃度が銅50~80g/l、硫酸50~150g/l、液温40~50℃、電流密度1~50A/dm²の条件とする等である。

【0035】そして、防錆層の形成について説明する。防錆層の形成は防錆処理槽で行う。防錆層は、銅張積層板及びプリント配線板の製造過程で支障をきたすことの無いよう、電解銅箔層の表面が酸化腐食することを防止するためのものである。防錆処理に用いられる方法は、40 ベンゾトリアゾール、イミダゾール等を用いる有機防錆、若しくは亜鉛、クロメート、亜鉛合金等を用いる無機防錆のいずれを採用しても問題はない。キャリア箔付電解銅箔の使用目的に合わせた防錆を選択すればよい。

【0036】有機防錆の場合は、有機防錆剤を浸漬塗布、シャワーリング塗布、電着法等の手法を採用することが可能となる。無機防錆の場合は、電解で防錆元素を電解銅箔層の表面上に析出させる方法、その他いわゆる置換析出法等を用いることが可能である。例えば、亜鉛防錆処理を行うとして、ピロ磷酸亜鉛メッキ浴、シアノ化亜鉛メッキ浴、硫酸亜鉛メッキ浴等を用いることが可

能である。例えば、ピロ磷酸亜鉛メッキ浴であれば、濃度が亜鉛5～30g/l、ピロ磷酸カリウム50～500g/l、液温20～50℃、pH9～12、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。

【0037】これらの方法で請求項1に記載の構成を持つキャリア箔付電解銅箔の製造がなされることになる。そして、これらのキャリア箔付電解銅箔は、主にプリント配線板製造の基礎材料として用いられることになる。

【0038】ここでいう銅張積層板若しくはプリント配線板とは、片面基板、両面基板及び多層基板の全ての層構成の概念を含み、しかも基材材質は、リジット系の基板に限らず、いわゆるTAB、COB等の特殊基板をも包含するフレキシブル基板、ハイブリッド基板等の全てを含むものである。

【0039】請求項2には、キャリア箔と電解銅箔とが接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時には容易にキャリア箔を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔であって、キャリア箔と、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層と、その有機接合界面層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に析出電位が-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値)より貴である単一金属又は合金組成の金属成分を含むメッキ浴を用いて形成した防錆層とからなるキャリア箔付電解銅箔としている。これは、有機接合界面層の損傷を引き起こさない表面処理液を用いるという考え方に基づいて作られたキャリア箔付電解銅箔である。

【0040】即ち、請求項2に記載の銅箔は、請求項1に記載の銅箔と異なり、薄膜銅層を形成することなく、防錆層の形成に用いる溶液を工夫することにより、有機系接合界面の損傷を回避し、製造したキャリア箔付電解銅箔である点に特徴を有する。

【0041】請求項2に記載の構成を持つキャリア箔付電解銅箔は、薄膜銅層の形成を除き、請求項1に記載の構成のキャリア箔付電解銅箔を製造すると同様の手法で行われる。ただし、次の点において異なることになる。請求項1に記載の構成のキャリア箔付電解銅箔を製造する際に防錆処理槽で用いる溶液は、これらの溶液に対するバリアとなる薄膜銅層を有するため、特に限定する必要性はない。これに対し、請求項2に記載の構成のキャリア箔付電解銅箔は、溶液に対するバリアとなる薄膜銅層を有さないため、製造に際し防錆処理槽で用いる溶液は、析出電位が-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値)より貴である単一金属又は合金組成の金属成分を含むメッキ浴を用いなければならない点で異なる。

【0042】本件発明に関するキャリア箔付電解銅箔は、その構造的特徴より、請求項2に記載の如きキャリア箔付電解銅箔は、微細銅粒が積層されたような状態で一定の空隙を持った電解銅箔層が形成されるため、後の

防錆工程で用いる従来の防錆処理溶液は、この空隙間に浸透し、有機系接合界面に到達して接合界面層のカルボキシベンゾトリアゾールを溶出又は分解を起こさせるものとして作用しているようである。

【0043】また、キャリア箔に銅箔を用い、カルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した接合界面層を、透過型電子顕微鏡に設置したEPMA分析装置を用いて、綿密に定性分析すると、接合界面層からは銅成分が検出される。従って、キャリア箔に銅箔を用い、接合界面層をカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した場合には、接合界面層中に、何らかの形で銅が含まれる可能性がある。

【0044】そして、種々の防錆処理溶液を用いて、研究を進めた結果、特定の防錆処理溶液を用いると、有機接合界面層の損傷が極めて軽減できることが分かってきた。その後、スクリーニングを継続した結果、有機接合界面の損傷を軽減することのできる防錆処理溶液に共通する特徴として、AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の析出電位が-900mVより貴な領域にあるものであることが分かってきた。

【0045】この結果を、図2に示す。図2に示した-900mVの位置を示す破線より左の、より貴な領域に入る防錆処理液を用いると、カルボキシベンゾトリアゾールの溶出が認められないものである。一方、-900mVの位置を示す破線より右の、より卑な領域に入る防錆処理液を用いると、カルボキシベンゾトリアゾールの溶出が認められるのである。

【0046】従って、ここで用いる防錆処理液は、AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の析出電位が-900mVより貴な領域にあるものを用いればよいことになるが、本件発明のキャリア箔付電解銅箔が、主にプリント配線板の分野で用いることを考慮しなければならない。即ち、保存時、熱間プレス成型時の加熱酸化、エッチング工程での不具合等を考慮し、防錆元素を選択しなければならないのである。

【0047】この結果、特に、請求項5に記載した、酸性コバルトメッキ浴、アルカリ性コバルトメッキ浴、酸性スズメッキ浴、酸性ニッケルメッキ浴、アルカリ性ニッケルメッキ浴、合金組成として40wt%以上のニッケルを含んだ亜鉛-ニッケル合金メッキ浴のいずれかを用いることが好ましい。これらの元素及び溶液は、いずれもプリント配線板の製造工程、プリント配線板の品質等に悪影響を与えることなく、しかもメッキ液としてみたときの溶液安定性の確保も極めて優れたものである。

【0048】これらの防錆元素を銅微細粒の表面上に析出させる方法には、電解法、その他いわゆる置換析出法等を用いることが可能である。アルカリ性浴でコバルトメッキを行うとして、例えば、コバルト濃度が5～30g/l、ピロ磷酸カリウム50～500g/l、液温2

0～50℃、pH 8～11、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。これに対し、酸性浴でコバルトメッキを行うとして、例えば、コバルト濃度が5～30g/l、クエン酸三ナトリウム50～500g/l、液温20～50℃、pH 2～4、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。

【0049】酸性浴でスズメッキを行うとして、例えば、スズ濃度が5～30g/l、液温20～50℃、pH 2～4、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。

【0050】酸性又はアルカリ性のニッケルメッキ浴を用いたニッケルメッキを行う場合を考えると、酸性浴でニッケルメッキを行うとして、例えば、ニッケル濃度が5～30g/l、液温20～50℃、pH 2～4、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。アルカリ性浴でニッケルメッキを行うとして、例えば、ニッケル濃度が5～30g/l、ピロ磷酸カリウム50～500g/l、液温20～50℃、pH 8～11、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。

【0051】合金組成として40wt%以上のニッケルを含んだ亜鉛-ニッケル合金メッキ浴を用いたニッケルメッキを行う場合には、例えば、ニッケル濃度が1～2.5g/l、亜鉛濃度が0.1～1g/l、ピロ磷酸カリウム50～500g/l、液温20～50℃、pH 8～11、電流密度0.3～10A/dm²の条件とする等である。

【0052】以上のことから、請求項7には、請求項2に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法として、キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて有機接合界面層を形成し、その有機接合界面層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に析出電位が-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて防錆層を形成するものとしているのである。

【0053】そして、請求項3には、キャリア箔と電解銅箔とが接合界面層を介して層状に張り合わされ、使用時には容易にキャリア箔を引き剥がすことの出来るキャリア箔付電解銅箔であって、キャリア箔と、その表面にカルボキシベンゾトリアゾールを用いて形成した有機接合界面層と、その有機接合界面層の上に形成した薄膜銅層と、その薄膜銅層の上に形成した微細銅粒層と、その微細銅粒層の上に析出電位が-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層とかなるキャリア箔付電解銅箔としている。

【0054】この請求項3に記載のキャリア箔付電解銅箔は、請求項1及び請求項2に記載のキャリア箔付電解銅箔の持つ特徴の全てを備えた銅箔として記載している。即ち、上述の薄膜銅層及び-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層を有するのである。

z/A g 参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層を有するのである。

【0055】従って、薄膜銅層の効果と-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて形成した防錆層の効果とが重複しており、より本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔の効果をより確実にしているのである。このキャリア箔付電解銅箔の製造方法は、請求項

10 1の薄膜銅層の形成を行ったものの製造方法を基本として、防錆処理槽の形成にあたり、請求項2で述べた-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いるものとすればよい。よって、詳細に説明すれば、上述したと重複した記載となるため詳細な説明は省略する事にする。

【0056】また、請求項8には、請求項3に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法として、キャリア箔を酸洗処理にて清浄化し、その表面にカルボキシベンゾトリ

20 アゾールを用いて有機接合界面層を形成し、その有機接合界面層の上に電解法で薄膜銅層を形成し、その薄膜銅層の上に電解法で微細銅粒層を形成し、その微細銅粒層の上に析出電位が-900mV (AgCl₂/Ag参照電極を用いた場合の値) より貴である单一金属又は合金組成のメッキ浴を用いて防錆層を形成するものとし、請求項6及び請求項7に記載の製造方法の特徴を併せ持つものとしている。以下、実施形態を通じて本件発明をより詳細に説明する。

【0057】そして、請求項9には、請求項1～請求項

30 5に記載のキャリア箔付電解銅箔を用いた銅張積層板の製造方法であって、1枚又は複数枚を重ねた状態のプリプレグの最外層の片面若しくは両面と、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面とが接触するように積層し、熱間プレス成形し板状とし、最外層に位置するキャリア箔を引き剥がした後、最外層に位置することとなる微細銅粒層の上に、回路形成をした際に導体となるバルク銅層を電解法若しくは無電解法にて形成する事で得られる片面若しくは両面銅張積層板として、本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔を用いた銅張積層板に関して記載している。

【0058】この請求項9に記載の片面若しくは両面銅張積層板は、本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔を用いて、通常の片面若しくは両面銅張積層板の製造プロセスを経て、一旦板状とする。そして、キャリア箔を剥離する。キャリア箔の剥離後は、積層板の外層が微細銅粒層となるため、その上に、プリント配線板となったときの伝導体となるバルク銅層の形成を行う必要がある。

【0059】このバルク銅層の形成に、電解法若しくは無電解法を用いて銅層を形成するのである。ここで言う電解法若しくは無電解法とは、特に方法は限定されるも

のではなく、銅の均一電着若しくは均一析出の可能なものであればよい。このときのバルク銅層の厚さは、プリント配線板に形成する回路の微細レベル等の要求特性を考慮し、目的に応じた任意の厚みとすることが出来る。

【0060】更に、請求項10には、請求項1～請求項5に記載のキャリア箔付電解銅箔を用いた多層銅張積層板の製造方法であって、内層回路を形成したコア材の最外層の片面若しくは両面と、プリフレグを介し、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面とが相対向するように積層し、熱間プレス成形し板状とし、最外層に位置するキャリア箔を引き剥がした後、最外層に位置することとなる微細銅粒層の上に、外層回路の形成をした際に導体となるバルク銅層を電解法若しくは無電解法にて形成する事で得られる多層銅張積層板としている。

【0061】ここでいう多層銅張積層板とは、請求項9に記載した片面及び両面銅張積層板以外の3層以上導体層を有する銅張積層板を意味するものとして使用している。従って、当業者間で、特に「シールド板」と別個の称呼を有する4層板も含まれる概念として用いている。

【0062】ここで言うコア材とは、銅張積層板をエッチング加工して回路若しくはシールド層等を形成したもので、多層銅張積層板に成形して以降は、内層部を構成することとなるものである。しかも、このコア材は、常に1枚が用いられるのではなく、場合によっては複数枚が用いされることになるのである。一般に6層板と称される以上の多層銅張積層板では、複数枚のコア材が使用されることとなる。

【0063】その他、基本的には、請求項9に記載の銅張積層板と同様であるため、重複した記載となるため省略する。

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔の製造方法及びその銅箔を用いて銅張積層板を製造し、その有機接合界面での剥離評価結果を示すことにより、発明の実施の形態について説明する。ここでは図1を参照しつつ、キャリア箔に電解銅箔を用いた場合を中心に説明し、本件発明に係る実施形態として最適と思われるものについて説明する。

【0064】本実施形態においてキャリア箔付電解銅箔1の製造に用いた製造装置2は、図3として示したものであり、巻き出されたキャリア箔3が、工程内を蛇行走行するタイプのものである。ここでは、キャリア箔3に18μm厚のグレード3に分類される析離箔を用い、キャリア箔3の光沢面4側へ3μ厚の微細銅粒を析出させ電解銅箔層5形成したものである。以下、各種の槽を直列に連続配置した順序に従って、製造条件の説明を行う。

【0065】巻き出されたキャリア箔3は、最初に酸洗処理槽6に入る。酸洗処理槽6の内部には濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液が満たされており、浸漬時間30秒として、キャリア箔3に付いた油脂成分を除

去し、表面酸化被膜の除去を行った。

【0066】酸洗処理槽6を出たキャリア箔3は、接合界面形成槽7に入ることになる。接合界面形成槽7の中には、濃度5g/lのカルボキシベンゾトリアゾールを含む、液温40℃、pH5の水溶液で満たした。従って、キャリア箔3は、走行しつつ当該溶液中に30秒浸漬され、キャリア箔3表面にC B T A接合界面層8を形成した。

【0067】C B T A接合界面層8の形成がなされたと、統いて、その接合界面上に薄膜銅層9の形成が行われる。薄膜銅層形成槽10の内は、濃度150g/l硫酸、65g/l銅、液温45℃の硫酸銅溶液で満たした。そして、当該溶液中を、C B T A接合界面層8を形成したキャリア箔3が通過する間に、0.8μm厚の薄膜銅層9を形成する銅成分を当該接合界面上に均一且つ平滑に電析させるため、C B T A接合界面層8を形成したキャリア箔3の片面に対し、図3中に示すように、平板のアノード電極11を平行配置し、電流密度5A/dm²の平滑メッキ条件で60秒間電解した。このとき、キャリア箔3自体をカソード分極するため、蛇行走行するキャリア箔3と接触するテンションロール12の少なくとも1つは、電流の供給ロールとして用いた。

【0068】薄膜銅層9の形成が終了すると、次には薄膜銅層9の表面に微細銅粒13を形成する工程として、微細銅粒形成槽14にキャリア箔3は入ることになる。微細銅粒形成槽14内で行う処理は、バルク銅層9の上に微細銅粒13を析出付着させる工程14Aと、この微細銅粒13の脱落を防止するための被せメッキ工程14Bとで構成される。

【0069】薄膜銅層9の上に微細銅粒13を析出付着させる工程14Aでは、前述の薄膜銅層形成槽10で用いたと同様の硫酸銅溶液であって、濃度が100g/l硫酸、18g/l銅、液温30℃、電流密度15A/dm²のヤケメッキ条件で7秒間電解した。このとき、平板のアノード電極11は、薄膜銅層9を形成したキャリア箔3の面に対し、図3中に示すように平行配置した。

【0070】微細銅粒13の脱落を防止するための被せメッキ工程14Bでは、前述の薄膜銅層形成槽10で用いたと同種の硫酸銅溶液であって、濃度150g/l硫酸、65g/l銅、液温40℃、電流密度5A/dm²の平滑メッキ条件で30秒間電解した。このとき、平板のアノード電極11は、微細銅粒13を付着形成したキャリア箔3の面に対し、図3中に示すように平行配置した。

【0071】防錆処理槽15では、防錆元素として-900mVより貴な析出電位を持つ亜鉛-ニッケル浴を用いて防錆処理を行った。ここでは、亜鉛0.95g/l、ニッケル1.45g/l、ビロ磷酸カリウム100g/lとして、防錆処理槽15内の濃度バランスを維持するものとした。ここで電解条件は、液温40℃、電

解時間5秒、電流密度 0.4 A/dm^2 とした。

【0072】防錆処理が終了すると、最終的にキャリア箔3は、乾燥処理部16で電熱器により雰囲気温度110℃に加熱された炉内を40秒かけて通過し、完成したキャリア箔付電解銅箔1としてロール状に巻き取った。以上の工程でのキャリア箔3の走行速度は、 2.0 m/min とし、各槽毎の工程間には、約15秒間の水洗可能な水洗槽17を設けて洗浄し、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

【0073】このキャリア箔付電解銅箔1と、 $150\mu\text{m}$ 厚のFR-4のプリプレグ2枚とを用いて両面銅張積層板を製造し、キャリア箔層3と電解銅箔層5との接合界面8における引き剥がし強度を測定した。その結果、当該引き剥がし強度は加熱前 5 gf/cm (PS1と称する。)、 180°C で1時間加熱後(PS2と称する。)は 5 gf/cm であった。本件発明者等は、更に、ここで用いた条件で、同様の10ロットの製品を製造し、それぞれのロット間における当該引き剥がし強度を測定し、そのバラツキを求めた。その結果、PS1のロット間の平均引き剥がし強度は、 5.12 gf/cm 、標準偏差 0.031 、PS2のロット間の平均引き剥がし強度は、 5.14 gf/cm 、標準偏差 0.033 と非常に安定した測定結果が得られている。

【0074】さらに、このキャリア箔3を引き剥がした後の両面銅張積層板の両面に、薄膜銅層9を形成したと同様の溶液を用いて、電流密度 25 A/dm^2 の平滑メッキ条件で60秒間電解し、約 $3\mu\text{m}$ 厚のバルク銅層の形成を行った。そして、ここに $40\mu\text{m}$ ピッチの微細回路の形成を行ったが、非常に良好なエッティングパターンの形成が可能であった。

【0075】

【発明の効果】本発明に係るキャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔層と微細銅粒で構成された電解銅箔層との界

面での剥離が安定して小さな力で容易に行うことができる。このような特性が得られることで、初めて微細銅粒のみで構成した電解銅箔を銅張積層板の製造に用いることが可能となり、新たなプリント配線板の製造工程の採用が可能となる。即ち、エッティング工程で、製造ラインの特質に併せて、微細銅粒の上に任意の厚さのバルク銅層を形成することが可能であり、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔を用いることで、よりファインなプリント配線回路の製造が可能となるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】キャリア箔付電解銅箔の断面模式図。

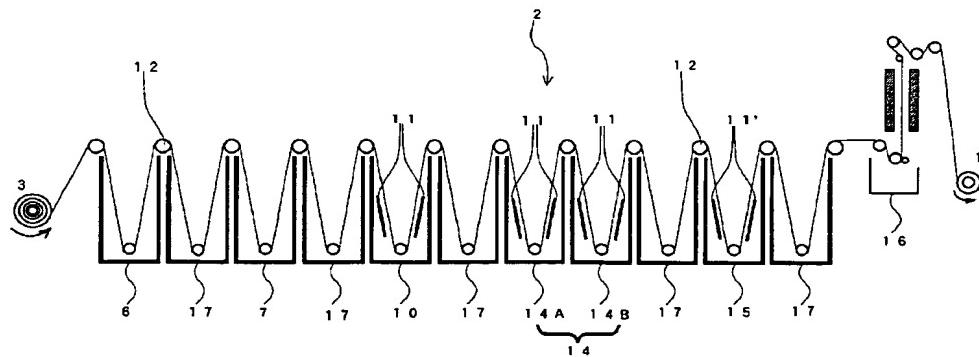
【図2】析出電位と接合界面における剥離特性との関係を示した図。

【図3】キャリア箔付電解銅箔の製造装置の模式断面。

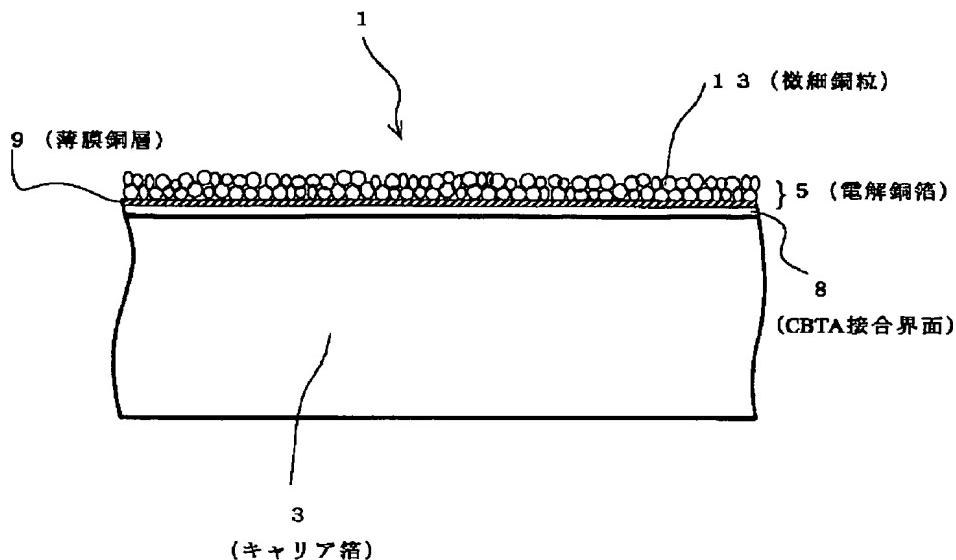
【符号の説明】

1	キャリア箔付電解銅箔
2	キャリア箔付電解銅箔の製造装置
3	キャリア箔(キャリア箔層)
4	光沢面
5	電解銅箔(電解銅箔層)
6	酸洗処理槽
7	接合界面形成槽
8	C B T A接合界面(接合界面層)
9	薄膜銅層
10	薄膜銅層形成槽
11, 11'	アノード電極
12	テンションロール
13	微細銅粒
14	表面処理槽
15	防錆処理槽
16	乾燥処理部
17	水洗槽

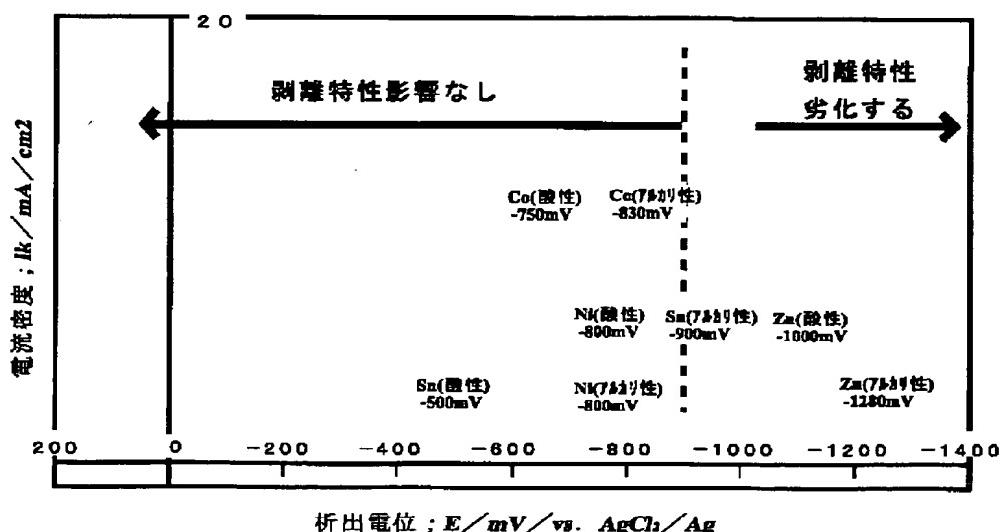
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AB01E AB15E AB16E AB17B
AB17D AB21E AB31E AB33A
AB33B AH02C AH03C AR00E
BA04 BA05 BA07 BA10A
BA10B DE01D DH01A EH71E
EH711 EH712 EJ851 EJ91A
GB43 JB02E JG10E JL01
JL11C JL14 JM02B YY00B
YY00E